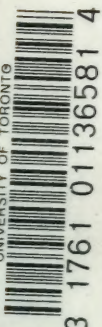


UNIVERSITY OF TORONTO



3 1761 01136581 4

L'ŒUVRE DE

J. H. VAN 'T HOFF

A PROPOS D'UN LIVRE RÉCENT

PAR

P. DUHEM

Extrait de la *REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES*, janvier 1900

LOUVAIN

IMPRIMERIE POLLEUNIS & CEUTERICK

30, RUE DES ORPHELINS, 30.

Même maison à Bruxelles, 37, rue des Ursulines

1900

QD
453
D649
D8

The University of Toronto
Chemical Library

Presented
to

The University of Toronto Library
by

William Lash Miller, B.A., Ph.D., C.B.E.
Professor Emeritus of Physical Chemistry
for

A Departmental Library to be under
the control of the Professor of
Chemistry, according to the conditions
set out in a letter from the Librarian
of the University, dated March 21.st

1938.

L'ŒUVRE DE M. J. H. VAN 'T HOFF

A PROPOS D'UN LIVRE RÉCENT

Handwritten scribble



L'ŒUVRE DE
M. J. H. VAN 'T HOFF

A PROPOS D'UN LIVRE RÉCENT

PAR

P. DUHEM

Extrait de la *REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES*, janvier 1900.

Handwritten:
365358
—
19. 4. 39.

LOUVAIN
IMPRIMERIE POLLEUNIS & CEUTERICK

30, RUE DES ORPHELINS, 30.

Même maison à Bruxelles, 37, rue des Ursulines

1900



QD
453
D649D8

Imprimerie POLLEUNIS & CEUTERICK, 50, rue des Orphelins, Louvain.
Même maison à Bruxelles, 37, rue des Ursulines.



L'ŒUVRE DE M. J. H. VAN 'T HOFF

A PROPOS D'UN LIVRE RÉCENT (1)

I

Le développement prodigieux de la Chimie-Physique restera sans doute l'une des marques, et non la moins belle, du XIX^e siècle finissant ; dans ce développement, les Écoles hollandaises ont joué un rôle de première importance. A Leyde, non content de poursuivre, avec une patience et une sagacité admirables, ses recherches sur l'hydratation des substances colloïdales, M. le Professeur Van Bemmelen favorisait l'activité de son *lector*, M. Bakhuis Roozboom ; celui-ci, exhumant du sein des formules algébriques de Gibbs, la *loi des phases* (2) et les propriétés des points de transition, transformait ces théorèmes en puissants instruments de recherches et, soit seul, soit avec ses élèves, M. Schreinemakers, M. Stortenbeker, débrouillait les équilibres chimiques les plus compliqués. A Amsterdam, tandis que M. J. D. van der Waals pénétrait profondément le problème de la liquéfaction des gaz

(1) *Leçons de Chimie-Physique*, professées à l'Université de Berlin par J. H. van 't Hoff, membre de l'Académie des Sciences de Berlin, professeur ordinaire à l'Université et directeur de l'Institut de Physique de Charlottenbourg. — Ouvrage traduit de l'allemand par M. Corvisy, Professeur agrégé au Lycée de Saint-Omer. Première partie : *La Dynamique chimique*. Deuxième partie : *La Statique chimique*. 2 vol in-8°. Paris, A. Hermann, 1898 et 1899.

(2) Voir, dans la REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES, la livraison de juillet 1898.

et de la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux, M. J. H. van 't Hoff accroissait par ses découvertes toutes les branches de la Chimie-Physique.

Les principes sur lesquels repose la Chimie-Physique menacent d'une révolution les vieux systèmes cosmologiques ; les conséquences de cette science font prévoir des bouleversements dans les procédés de l'industrie chimique (1). Une nation qui aspire à l'hégémonie à la fois dans le monde intellectuel et dans le monde économique devait, nécessairement, revendiquer la première place en Physico-Chimie et, pour parvenir à cette place, s'assurer le concours d'un guide capable de l'y conduire. L'Allemagne ravit donc M. J. H. van 't Hoff à Amsterdam et l'amena à Berlin.

L'Académie des Sciences de Berlin reçut M. van 't Hoff au nombre de ses membres et le pensionna ; le gouvernement lui confia un enseignement à l'Université avec le titre de professeur ordinaire, lui assura un laboratoire, le nomma à la direction de l'Institut de Physique de Charlottenbourg. Pendant ce temps, M. Bakhuis Roozboom montait, à Amsterdam, dans la chaire de M. van 't Hoff, et, à Leyde, M. Schreinemakers succédait à son maître.

Certes, l'Académie et l'Université de Berlin n'auront pas à regretter l'empressement avec lequel elles se sont adjoint le savant hollandais, ni la générosité avec laquelle elles l'ont traité. A l'une, il a communiqué des travaux originaux du plus haut intérêt, menés à bien dans son nouveau laboratoire ; à l'autre, il a donné un enseignement fécond en idées nouvelles.

En son laboratoire de Charlottenbourg, M. van 't Hoff s'est consacré jusqu'ici à cette branche de la Chimie-Physique où s'était illustré son émule, M. Bakhuis Roozboom. Le problème de statique chimique qu'il a abordé et à la solu-

(1) Nous renverrons le lecteur désireux de se renseigner sur ce point à notre brochure : *Une science nouvelle, la Chimie-Physique* (Paris, A. Hermann, 1899).

tion duquel l'achemine l'emploi des règles de Gibbs, est assurément l'un des plus importants et aussi l'un des plus compliqués que l'on puisse traiter.

L'eau de mer, nul ne l'ignore, est un corps extrêmement complexe où une foule de sels se trouvent dissous ; lorsque, par l'évaporation, ces sels se déposent sur le sol d'un marais salant, ils y engendrent les cristaux les plus divers de forme et de composition : sels simples anhydres, sels simples hydratés, sels doubles anhydres ou hydratés ; tous ces corps se rencontrent, en particulier, dans les puissants dépôts de sel gemme de Stassfurt, où les minéralogistes les ont recueillis, collectionnés et décrits ; quelle doit être la température, quelle la composition de l'eau mère, pour que chacun de ces sels se dépose ou se redissolve ? Telle est la question, aussi importante pour la Physico-Chimie que pour la Géologie, à la solution de laquelle M. van 't Hoff et ses élèves s'acheminent, éclairés par la règle des phases (1).

Donné oralement aux seuls étudiants de l'Université de Berlin, le cours de M. J. H. van 't Hoff profitera néanmoins à tous ceux qui, en Europe ou en Amérique, s'intéressent à la Chimie-Physique. En effet, l'illustre professeur a eu l'heureuse idée de publier ses leçons et M. Corvisy, professeur au Lycée de Saint-Omer, vient de traduire en français les deux volumes déjà parus.

Le premier volume, intitulé *Dynamique chimique*, renferme les leçons professées pendant les deux semestres de l'année 1896-1897 ; le second volume, la *Statique chimique*, reproduit l'enseignement donné durant les deux semestres de l'année 1897-1898.

Deux mots d'explication sur ces titres et cette division.

Ce que M. J. H. van 't Hoff nomme la *Dynamique chi-*

(1) Les recherches de M. van 't Hoff et de ses élèves sont publiées aux SITZUNGSBERICHTE DER BERLINER AKADEMIE sous ce titre : *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagens.*

mique, c'est cette partie de la science à laquelle nous donnons le titre plus étendu de *Mécanique chimique* ; il y étudie aussi bien les conditions dans lesquelles un système chimique demeure en équilibre que les lois auxquelles est soumise la vitesse des réactions. La *Statique chimique*, au contraire, c'est, pour M. J. H. van 't Hoff, l'étude des propriétés de l'individu chimique considéré en lui-même, indépendamment des conditions dans lesquelles il se forme ou se détruit ; les relations entre les poids moléculaires et les diverses propriétés physiques, les formules de constitution proposées par la théorie atomique et la stéréochimie, les lois des formes cristallines sont autant de sujets qui ressortissent à la Statique chimique.

Image fidèle d'un enseignement improvisé par un homme de génie, les *Leçons de Chimie-Physique* reproduisent l'animation d'un cours, avec ses digressions, ses retours en arrière, ses échappées vers des idées entrevues ; il ne leur faut point demander la régularité, l'ordre, les majestueuses proportions d'un traité. Ceux dont l'esprit est surtout frappé par l'enchaînement logique et la belle ordonnance d'une théorie, s'en plaindront peut-être ; mais ceux qui aiment à pénétrer intimement la vie intellectuelle d'un penseur, s'en réjouiront à coup sûr ; ce n'est pas à ce livre que devront s'adresser les commençants, désireux d'acquérir des connaissances élémentaires, bien claires et bien exactement rangées, touchant les principes de la Physico-Chimie ; mais les chercheurs, qui aiment les aperçus entr'ouverts, les problèmes à résoudre, les questions à méditer, le liront passionnément ; si je n'avais une profonde horreur des mots anglais qui veulent se faire naturaliser français, je caractériserais ces leçons en les déclarant *suggestives* au plus haut point.

Nous avons pensé que plus d'un lecteur de la **REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES** aimerait à trouver ici, sinon un abrégé de toutes les questions traitées dans ces leçons, au moins un court exposé de celles qui portent surtout la

marque personnelle et comme l'empreinte du génie de M. J. H. van't Hoff; nous avons choisi, pour les en entretenir un instant, les trois théories auxquelles le chimiste hollandais a consacré la plus grande part de son activité : la *stéréochimie*, la *loi du déplacement de l'équilibre par variation de la température*, enfin les *propriétés des dissolutions extrêmement diluées*.

II

Nous avons conté ici même (1) les origines de la notation atomique, aujourd'hui employée par tous les chimistes. Nous avons vu naître la notion de *corps dérivés par substitution* d'un même *type chimique*; nous avons vu cette notion engendrer celle de *valence* et aboutir à la construction du schéma que les chimistes nomment *formule de constitution* ou *formule développée*.

Si la notation atomique a triomphé partout de l'hostilité et des préventions auxquelles elle s'était heurtée pendant longtemps, elle le doit non seulement aux nombreuses synthèses que les chimistes ont faites en la prenant pour guide, mais aussi, et peut-être surtout, à la sûreté avec laquelle elle permet d'énumérer tous les *isomères* possibles d'un composé donné, aux méthodes qu'elle suggère pour produire ces isomères.

A une même composition centésimale, à un même poids moléculaire, partant à une même *formule brute*, peuvent correspondre plusieurs formules développées différentes; en toutes ces formules, on compte un même nombre d'atomes de chaque corps simple; seulement ces atomes ne présentent pas entre eux les mêmes liaisons. Ces diverses formules représentent autant de corps *isomères*, en qui la même composition, la même formule brute

(1) *Notation atomique et hypothèses atomistiques* (REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES, 2^e série, t. I, avril 1892, pp. 391-434).

correspondent à des propriétés physiques différentes, souvent même à des fonctions chimiques différentes.

Énumérer et former toutes les formules développées qui correspondent à une formule brute donnée, en d'autres termes énumérer tous les isomères possibles d'un corps donné et présenter leurs formules de constitution, devient alors un simple problème de mathématiques et, proprement, de cette partie des mathématiques que Leibniz a nommée *analysis sitûs*. Ces formules de constitution, une fois tracées, marquent à partir de quels corps et par quelles substitutions on peut parvenir à chacun des isomères prévus et, par là, elles guident le chimiste vers la réalisation de ces corps.

Rappellerai-je les éclatants succès de cette méthode ? La classification, par M. Kékulé, des alcools de la série grasse en alcools normaux et non normaux, en alcools primaires, secondaires et tertiaires ? Ou bien encore la classification, plus merveilleuse encore, des dérivés de la benzine, l'énoncé prophétique et mille fois vérifié de cette loi : tout dérivé bisubstitué de la benzine présente trois formes isomériques ?

Malgré sa fécondité, chaque jour plus étonnante, la notation atomique se heurtait à une catégorie spéciale d'isoméries qu'elle demeurerait impuissante à représenter.

Prenons un tartrate, le tartrate de sodium par exemple ; ce corps présente deux variétés ; identiques en beaucoup de leurs propriétés : densité, solubilité dans l'eau, ces deux variétés s'opposent nettement l'une à l'autre par un certain caractère optique ; si l'on place sur le trajet d'un rayon de lumière polarisée une cuve contenant une dissolution de la première variété, le plan de polarisation du rayon tourne autour de ce rayon, et *de gauche à droite*, d'un certain angle ; si l'on intercepte le même rayon par la même cuve, contenant une solution également concentrée de la seconde variété, le plan de polarisation tourne encore autour du rayon et du même angle, mais

de droite à gauche ; les dissolutions des deux variétés de tartrate de sodium ont des *pouvoirs rotatoires* égaux, mais de sens inverse ; la première variété se nomme le *tartrate droit* et la seconde variété le *tartrate gauche*.

Le tartrate de sodium droit et le tartrate de sodium gauche peuvent tous deux être obtenus sous forme cristalline par évaporation de leurs dissolutions respectives ; les cristaux des deux variétés offrent, au premier abord, la plus grande ressemblance ; si cependant, comme l'a fait Pasteur — et c'est une de ses plus belles découvertes — on les examine avec soin, on ne tarde pas à reconnaître qu'un cristal de tartrate droit n'affecte jamais la forme d'un solide superposable à un cristal de tartrate gauche ; les facettes qui limitent ces deux variétés de cristaux sont tellement agencées, qu'il existe entre les deux variétés exactement les mêmes rapports qu'entre la main droite et la main gauche ; ou, si l'on préfère, un cristal de tartrate gauche est identique à l'image d'un cristal de tartrate droit vu dans un miroir.

De ce genre d'isomérisie, que nous venons de rencontrer en étudiant le tartrate de sodium, il existe en chimie organique de très nombreux exemples.

Or, la notation atomique est impuissante à représenter ce genre d'isomérisie ; du tartrate de sodium, par exemple, elle ne peut donner deux formules développées différentes ; par quelque substitution que l'on parvienne à ce corps, les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, de sodium se trouvent toujours en même nombre et reliés entre eux de la même manière.

Ne pourrait-on substituer à la notation atomique une autre notation plus parfaite, susceptible de plus de pénétration, qui, sans rien perdre des avantages de l'ancienne notation, ferait correspondre des schémas différents à deux isomères doués de pouvoirs rotatoires inverses, à ce que l'on nomme aujourd'hui deux *antipodes optiques* ? C'est la question que cherchent à résoudre, presque

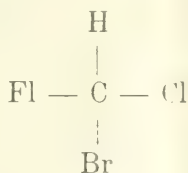
simultanément, M. Lebel, en France, et M. J. H. van 't Hoff, en Hollande.

Visiblement guidés par les travaux cristallographiques de Pasteur, ils cherchèrent à construire, pour chacun des deux antipodes optiques, des symboles de constitution tels que le symbole de l'un fût le reflet dans un miroir du symbole de l'autre. Pour y parvenir, ils ne devaient plus se contenter des notions employées jusque-là dans les formules de constitution, où la nature des divers atomes et les liaisons qu'ils échangent entre eux étaient seules prises en considération ; faites, en effet, réfléchir dans un miroir une des anciennes formules de constitution : l'image et l'objet présenteront les mêmes atomes, échangeant entre eux les mêmes liaisons ; au point de vue de l'*analysis sitûs*, la formule donnée et la formule réfléchie seront identiques. M. Lebel et M. van 't Hoff devaient donc, de toute nécessité, aux éléments de représentation employés jusque-là et empruntés à l'*analysis sitûs*, adjoindre un élément nouveau qui fût emprunté à la géométrie. C'est ce qu'ils firent.

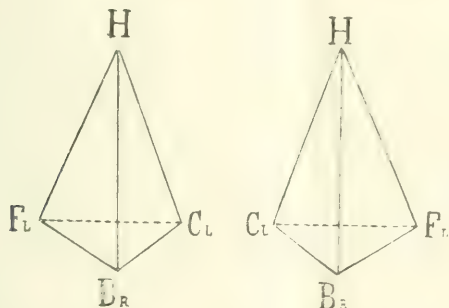
Au lieu de représenter les quatre valences dont un atome de carbone est doué, dans la plupart des combinaisons organiques, par quatre traits issus d'un point, ils convinrent de les représenter par quatre traits respectivement issus des quatre sommets d'un *tétraèdre*.

Dès lors, on voit sans peine que tout corps où deux au moins des valences de l'atome de carbone tétraédrique seront saturées par des atomes ou des groupes d'atomes identiques, sera représenté par un schéma exactement superposable à son image dans un miroir ; mais il n'en sera plus de même, si les quatre valences du carbone tétraédrique sont saturées par quatre atomes ou quatre groupes d'atomes différents ; dans ce cas, en disposant convenablement les symboles de ces quatre atomes aux sommets du tétraèdre, on obtiendra deux figures symétriques l'une de l'autre, mais non superposables.

Supposons, par exemple, que les quatre valences de l'atome de carbone soient respectivement saturées par un atome d'hydrogène, un atome de chlore, un atome de brome et un atome de fluor; nous avons affaire à un composé, le chloro-bromo-fluo-méthane, auquel l'ancienne notation atomique attribuait la formule développée



qui ne comporte pas d'isomère; la *stéréochimie*, au contraire, peut représenter également ce composé par deux formules symétriques, mais non superposables, qui sont les suivantes :



Ces deux formules sont susceptibles de représenter deux antipodes optiques; et, en effet, il existe deux chloro-bromo-fluo-méthanes, doués de pouvoirs rotatoires égaux, mais inverses l'un de l'autre.

L'emploi d'un symbole tétraédrique pour représenter l'atome quadrivalent du carbone permet donc, dans certains cas, de construire pour un corps de même composition, de même constitution chimique, deux symboles symétriques l'un de l'autre, mais non superposables; ce procédé

fournit-il une représentation satisfaisante de ces phénomènes d'isomérisie où les deux isomères ont des pouvoirs rotatoires égaux, mais inverses? Répondre affirmativement à cette question, c'est, précisément, établir les deux lois suivantes :

1° *Toutes les fois qu'un composé chimique peut se présenter sous deux formes, antipodes optiques l'une de l'autre, la stéréochimie peut figurer la constitution de ce corps par deux schémas symétriques, mais non superposables.*

2° *Toutes les fois que la stéréochimie représente la constitution d'un corps par deux schémas symétriques, mais non superposables, ce corps se présente sous deux formes isomériques, antipodes optiques l'une de l'autre.*

La vérification de la première loi ne présente guère de difficultés ; on peut dire que cette vérification est contemporaine des débuts de la stéréochimie ou, plus exactement, qu'elle lui a donné naissance ; c'est parce que l'on peut faire correspondre à chacun des couples d'antipodes optiques découverts par la chimie deux schémas symétriques et non superposables, que M. Lebel et M. J. H. van 't Hoff ont posé la stéréochimie comme théorie générale.

Plus difficile, mais aussi plus probante pour la théorie, est la vérification de la seconde loi ; et cette vérification elle-même comprend deux parties.

En premier lieu, tout corps doué du pouvoir rotatoire et, par conséquent, représenté par un symbole stéréochimique non superposable à son symétrique, suppose l'existence d'un second corps ayant précisément pour symbole ce symétrique et qui sera antipode optique du premier. Si donc la chimie nous fournit un corps doué de pouvoir rotatoire et faisant tourner le plan de polarisation de gauche à droite, comme le *glucose*, qu'on nomme aussi *dextrose*, elle doit également nous fournir un corps, isomère du précédent, et faisant tourner le plan de polarisation de droite à gauche ; tout *dextrose* suppose un *levu-*

lose ; la recherche de l'antipode optique de toute substance douée de pouvoir rotatoire doit aboutir ; semblable recherche avait déjà été entreprise avec succès par Pasteur ; depuis les travaux de ce grand cristallographe, elle est parvenue à compléter un grand nombre de couples d'antipodes optiques.

En second lieu, tout corps dont la formule de constitution peut prendre, en stéréochimie, deux dispositions symétriques et non superposables, doit être doué du pouvoir rotatoire, et présenter deux isomères optiquement inverses l'un de l'autre. Or, il arrive fort souvent que la synthèse d'un semblable corps ne donne nullement une substance douée de pouvoir rotatoire, mais une substance privée de ce pouvoir ou, comme l'on dit volontiers, *inactive*. De semblables faits sont, pour la théorie stéréochimique, de graves objections qu'il lui faut résoudre ; elle y parvient avec bonheur, en s'aidant d'idées créées par Pasteur.

Il peut arriver que la substance inactive en apparence soit, en réalité, un mélange en quantités égales des deux antipodes optiques ; en évaporant une solution d'une semblable substance, on obtiendra non pas une seule espèce de cristaux, mais des poids égaux de deux espèces de cristaux, les cristaux d'une espèce étant symétriques des cristaux de l'autre espèce, mais ne leur étant pas superposables ; il suffira de trier ces cristaux, de manière à séparer l'une de l'autre les deux espèces, et de les redissoudre isolément pour obtenir deux dissolutions, douées de pouvoir rotatoire, et optiquement inverses l'une de l'autre.

Il peut arriver aussi que la substance inactive obtenue soit une combinaison chimique contractée, molécule à molécule, par les deux antipodes optiques que l'on voulait obtenir ; dans ce cas, la solution, évaporée, ne donne plus deux espèces de cristaux ; les cristaux obtenus ont tous la même forme et cette forme est identique à son image dans un miroir. Pasteur avait déjà montré que les sels inactifs

connus sous le nom de *racémates* résultaient de la combinaison à poids égaux d'un tartrate droit et d'un tartrate gauche ; de là le nom de *combinaison racémique* donné au corps inactif qu'engendrent deux antipodes optiques en se combinant molécule à molécule. Dédoubler en leurs deux composants optiquement inverses les substances inactives que la stéréochimie conduit à regarder comme des combinaisons racémiques, tel doit être le but poursuivi par les tenants de la nouvelle doctrine ; leurs efforts vers ce but ont été persévérants et conduits par des méthodes extrêmement ingénieuses ; très souvent, le succès a couronné ces efforts ; par ces succès, la représentation stéréochimique a conquis la marque de fécondité qui, seule, justifie pleinement les symbolismes scientifiques, la marque qui avait rallié tous les suffrages à sa devancière, la notation atomique ; non seulement elle a servi à classer les vérités déjà connues, mais encore elle a été instrument de découvertes.

Je viens de prononcer les mots de *symbolisme scientifique* ; et, en effet, dans ce qui précède, fidèle aux idées que j'ai développées ici même à propos de la notation atomique, j'ai assigné comme objet propre à la stéréochimie la création d'une *notation*, la construction de *schémas* aptes à *figurer* des vérités d'ordre expérimental ; à ces schémas, je n'ai attribué aucune parenté avec la constitution même de la matière, aucun pouvoir de nous révéler le *quid proprium* des combinaisons chimiques. A cet égard, ma manière de voir est-elle conforme à celle de M. J. H. van 't Hoff ? Le savant professeur d'Amsterdam et de Berlin partage-t-il, à l'endroit de la réelle existence des molécules et des atomes, mon invincible scepticisme ? N'est-il point, au contraire, convaincu qu'au fond du composé chimique, il y a une structure, un édifice, dont les atomes indestructibles des corps composants sont les matériaux ? que les recherches chimiques peuvent nous dévoiler peu à peu le plan de cet édifice, et que la théorie

du carbone tétraédrique nous achemine à la connaissance de ce plan ? Je n'oserais le nier, car M. van 't Hoff ne donne nulle part, en son livre, les représentations stéréochimiques pour de simples symboles ; je n'oserais non plus l'affirmer, de peur de prendre au pied de la lettre ce qu'il n'a peut-être voulu dire qu'au figuré.

Quoi qu'il en soit, si je n'ai pas rendu toute sa pensée, j'ai conscience de ne lui avoir rien attribué qu'il ne pense, et ce que je lui ai attribué est suffisant pour lui assurer l'admiration de tous les chimistes.

III

Si la première grande idée de M. J. H. van 't Hoff appartient à ces doctrines où les uns prétendent reconnaître des essais faits pour pénétrer jusqu'au cœur même de la matière et en deviner la structure intime, tandis que les autres n'y veulent voir que des symboles propres à figurer et à classer les faits, la seconde découverte du grand physicien ne saurait prêter à la même divergence d'interprétation ; elle ressortit, en effet, à ces théories thermodynamiques où l'on se propose de ramener à un petit nombre de principes abstraits, exprimés dans le clair langage de l'algèbre, les lois qui régissent les changements d'état des corps, mais où l'on ne prétend pas donner à ces lois plus de certitude ou plus de pénétration que ne leur en confère la méthode expérimentale.

Depuis des siècles, on sait qu'il est des réactions chimiques qui dégagent de la chaleur et d'autres qui en absorbent ; aussitôt que la chimie a commencé à prendre conscience de ses principes, on a compris que l'opposition entre les réactions *exothermiques* et les réactions *endothermiques*, devait être une opposition très profonde et devait se marquer par des caractères autres que le signe de la quantité de chaleur mise en jeu. Mais quels sont ces

caractères ? Les chimistes ont mis un siècle à les fixer avec précision ; l'histoire des opinions émises à ce sujet présente trois périodes.

A la première période appartient le mémoire, à jamais célèbre, où Lavoisier et Laplace traitent de la chaleur. Pour ces deux physiciens, toute réaction qui dégage de la chaleur est une combinaison, toute réaction qui absorbe de la chaleur est une décomposition ; si certaines décompositions paraissent dégager de la chaleur, c'est par suite d'une illusion : la décomposition qui absorbe en réalité une certaine quantité de chaleur, est accompagnée d'une combinaison qui dégage une quantité de chaleur encore plus grande et masque l'effet de la première réaction.

Longtemps en faveur, cette théorie dut disparaître lorsque Favre et Silbermann eurent démontré que certaines décompositions, parfaitement isolées de toute combinaison, étaient accompagnées d'un dégagement de chaleur. Il fallut désormais admettre qu'une réaction exothermique pouvait être une décomposition, qu'une réaction endothermique pouvait être une combinaison ; entre les réactions exothermiques et les réactions endothermiques, on chercha une opposition d'une autre nature.

La théorie thermochimique, proposée au milieu du siècle par M. Julius Thomsen, consistait essentiellement à distinguer les réactions exothermiques des réactions endothermiques par un caractère nouveau ; selon cette théorie, les réactions exothermiques sont les seules qui puissent se produire directement ; les réactions endothermiques sont impossibles d'elles-mêmes ; si l'on veut produire une telle réaction, il faut produire en même temps une réaction exothermique dégageant plus de chaleur que la première n'en absorbe.

A la Thermochimie d'abord triomphante, l'expérience opposa des démentis de plus en plus nets et de plus en plus nombreux ; on vit se multiplier les exemples de réactions qui se produisent d'elles-mêmes tout en absorbant de la

chaleur ; et, malgré les efforts désespérés de ses partisans (1), la Thermo-chimie dut disparaître du champ de la science.

Alors la Thermodynamique proposa d'opposer les unes aux autres, d'une troisième manière, les réactions exothermiques et les réactions endothermiques.

L'opposition nouvelle fut d'abord marquée, pour un cas quelque peu particulier, par J. Moutier.

On sait qu'en un vase où coexistent un liquide et sa vapeur, l'équilibre est établi, à chaque température, lorsque la pression atteint une certaine valeur, qui est la tension de vapeur saturée à cette température ; inversement, sous chaque pression, il existe une température qui assure l'équilibre au sein du système : c'est le point d'ébullition sous cette pression.

Comme l'a annoncé H. Sainte-Claire Deville, comme l'a démontré, le premier, H. Debray, il existe une foule de systèmes, susceptibles de réaction chimique, où les conditions d'équilibre sont régies par des lois semblables ; ces systèmes sont ceux que désigne aujourd'hui l'épithète d'*univariants* (2). A chaque température, l'équilibre est assuré par une valeur de la pression, qui est la *tension de transformation* relative à cette température ; sous chaque pression, l'équilibre se produit à une certaine température, qui est le *point de transformation* relatif à cette pression.

Cela posé, voici la loi très simple énoncée par J. Moutier :
Sous une pression donnée et à une température moins élevée que le point de transformation relatif à cette pression, il ne peut se produire dans le système que des réactions exothermiques ; à une température supérieure au point de

1) Voir : *Thermo-chimie, à propos d'un livre récent de M. Berthelot* (REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES, 2^e série, t. XII, octobre 1897, pp. 561-592).

(2) Voir : *La loi des phases, à propos d'un livre récent de M. Willer D. Bancroft* (REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES, 2^e série, t. XIV, juillet 1898, pp. 54-82).

transformation, il ne peut se produire que des réactions endothermiques.

Loi bien simple, mais grosse de conséquences.

Supposons que l'on abaisse de plus en plus la température, jusqu'à la faire tomber au-dessous du point de transformation de chacun des systèmes que l'on peut rencontrer ; on n'observera plus que des réactions exothermiques, comme le voulait la thermochimie ; en sorte que la thermochimie apparaît comme la *chimie des basses températures*.

Supposons, au contraire, que l'on élève la température jusqu'à lui faire surpasser les points de transformation de tous les systèmes ; toutes les réactions possibles seront endothermiques ; la loi fondamentale de l'ancienne thermochimie sera remplacée par la proposition inverse ; on comprend ainsi comment H. Sainte-Claire Deville, en créant la *chimie des hautes températures*, a amené la chute de la thermochimie et l'avènement de la mécanique chimique nouvelle.

Mais ces graves conséquences, nous les énonçons ici sous une forme entièrement générale et J. Moutier ne les a établies que pour une classe particulière de systèmes, les systèmes univariants. Sont-elles vraies pour les autres systèmes ? C'est à cette question que répond la seconde grande découverte de M. J. H. van 't Hoff, le *principe du déplacement de l'équilibre par variation de la température*. Ce principe fut énoncé par M. van 't Hoff quelques années seulement après les recherches de Moutier ; mais celles-ci, à peu près ignorées même des savants français, n'avaient exercé aucune influence sur les idées du chimiste d'Amsterdam.

Exactement complémentaire de la loi de J. Moutier, la loi de M. van 't Hoff s'applique à tous les systèmes chimiques, sauf aux systèmes univariants. Voici l'énoncé de cette loi :

Un système chimique est en équilibre stable à une

certaine température ; sa composition est déterminée. Élevons quelque peu la température ; l'équilibre du système est d'abord troublé ; il s'y produit une petite réaction qui, finalement, ramène le système à un état d'équilibre et lui assure la composition qui convient à la nouvelle température. Or, *la réaction ainsi produite est toujours une réaction endothermique.*

Supposons que notre système chimique renferme un composé exothermique mêlé aux éléments capables de lui donner naissance ; à une certaine température, le système, en équilibre stable, contient une certaine quantité du corps composé ; élevons la température ; une certaine réaction devra se produire qui donnera au système sa nouvelle composition d'équilibre ; et comme cette réaction doit être endothermique, elle consistera nécessairement en la destruction d'une partie du corps composé. Donc, un système chimique qui renferme un composé exothermique mêlé à ses éléments, et qui est en équilibre stable, contient une quantité du composé d'autant moindre que la température est plus élevée.

Au contraire, un système chimique qui renferme un composé endothermique mêlé à ses éléments, et qui est en état d'équilibre stable, contient une quantité d'autant plus grande du corps composé que la température est plus élevée.

On voit par là qu'aux très basses températures, les composés exothermiques sont en équilibre stable et ne peuvent se décomposer ; les composés endothermiques, au contraire, ne peuvent se former aux dépens de leurs éléments, qui sont en équilibre stable ; les prévisions de la thermochimie sont vérifiées ; selon la formule saisissante de M. J. H. van 't Hoff, *le principe du travail maximum est vrai au zéro absolu.*

Au contraire, au fur et à mesure que la température s'élève, on voit les composés exothermiques se détruire de plus en plus, les composés endothermiques se former

aux dépens de leurs éléments ; de là, aux températures très élevées, ces dissociations de composés exothermiques, ces synthèses de composés endothermiques, titres de gloire de l'École de H. Sainte-Claire Deville, pierres d'achoppement insurmontables pour la thermochimie, éclatantes vérifications du principe de M. van 't Hoff.

La loi de Moutier, la loi de M. van 't Hoff, n'étaient nullement de ces lois dont la généralité éclate au premier abord ; à défaut d'autres preuves, le siècle d'efforts et de tâtonnements qui a précédé la découverte de ces lois témoigne de leur caractère caché ; en effet, nettement vérifiées aux températures élevées, elles sont, aux basses températures, latentes et comme sommeillantes ; sans doute, on n'observe jamais aucune réaction qui les contredise ; mais bon nombre de réactions dont elles annoncent la possibilité, ne se produisent pas ; aux états d'équilibre soumis aux lois de Moutier et de van 't Hoff, s'adjoignent une foule d'états d'équilibre que ces lois ne prévoient pas ; de ces *états de faux équilibre*, nous entretiendrons un jour, peut-être, les lecteurs de la REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES ; leur en parler aujourd'hui nous entraînerait trop loin, hors des régions découvertes par M. J. H. van 't Hoff.

IV

Pénétrons dans une de ces régions, la troisième, et disons quelques mots des recherches du savant hollandais sur les propriétés des solutions infiniment diluées.

Entre les lois qui régissent les solutions infiniment diluées et les lois qui régissent les gaz parvenus à cet état d'extrême raréfaction que l'on nomme *l'état parfait*, existent de saisissantes analogies.

On connaît ces lois de l'état gazeux parfait auxquelles on donne les noms de loi de Mariotte et de loi de Gay-

Lussac. Si l'on multiplie le volume qu'occupe 1 gramme d'un gaz parfait par la pression qu'il supporte et si l'on divise ce produit par la température absolue, on obtient un nombre qui garde la même valeur en quelques circonstances que le gaz se trouve placé ; la valeur de ce nombre caractérise la nature du gaz étudié.

Prenons une solution extrêmement diluée, par exemple de l'eau très peu sucrée, où une très petite quantité de sucre de canne est répandue dans une très grande masse d'eau. De quelle manière peut-on appliquer à cette dissolution des propositions analogues aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac ? Et d'abord, comment peut-on, en cette dissolution, discerner des grandeurs analogues à celles sur lesquelles portent les lois des gaz ?

La notion de température absolue garde, en un cas comme en l'autre, la même signification ; il n'y a point de difficulté à parler du volume qu'occupe 1 gr. de sucre de canne dissous : c'est le volume de la dissolution qui contient 1 gr. de sucre de canne ou, ce qui revient au même, puisque la dissolution est très étendue, le nombre de litres d'eau au sein desquels ce gramme de sucre de canne a été répandu ; mais où prendre la grandeur qui jouera ici le rôle que joue la pression dans l'étude des gaz parfaits ?

Tout le monde connaît la célèbre expérience de Dutrochet, démonstration classique des phénomènes d'*osmose*.

Une dissolution de gélatine dans l'eau remplit un vase dont le fond est formé d'une membrane animale ou végétale ; ce fond sépare la dissolution de gélatine d'un bain d'eau pure ; la membrane est imperméable à la gélatine qui reste confinée dans le vase où on l'avait mise tout d'abord ; elle est, au contraire, perméable à l'eau ; l'eau pure qui se trouvait en dehors du vase contenant la solution, traverse la membrane et pénètre dans la solution qu'elle dilue de plus en plus.

Il en est ainsi, du moins, dans l'expérience de Dutrochet où la dissolution et l'eau pure sont soumises toutes deux à la pression atmosphérique; mais si ces deux liquides sont soumis à des pressions différentes, l'expérience peut offrir des aspects divers.

Supposons, par exemple, que l'eau pure ne supporte aucune pression, tandis que la solution de gélatine supporte une pression variable à volonté; supposons, en outre, que la température et la concentration de la dissolution soient bien déterminées; si la pression exercée sur la dissolution est inférieure à une certaine valeur, indépendante de la nature de la membrane, l'eau pure pénètre au sein de la dissolution pour la diluer; si, au contraire, la pression exercée sur la dissolution est supérieure à cette même valeur, la dissolution expulse de l'eau et se concentre; enfin, si la pression supportée par la dissolution a précisément cette valeur, il ne se produit aucun échange de liquide, au travers de la membrane, entre l'eau pure et la solution de gélatine.

La valeur de la pression qui maintient cet état d'équilibre entre l'eau pure et la solution de gélatine, est ce qu'on nomme la *pression osmotique* d'une solution de gélatine ayant la température et la concentration données.

On pourra définir de même la pression osmotique d'une dissolution aqueuse d'un corps quelconque, pourvu que l'on sache préparer une membrane imperméable à ce corps et perméable à l'eau; or, d'ingénieux procédés permettent de réaliser de telles *cloisons semi-perméables*.

La pression osmotique, telle est la grandeur qui va, dans l'étude des solutions extrêmement diluées, jouer le rôle que joue la pression dans l'étude des gaz parfaits. Voici, en effet, la loi énoncée par M. van 't Hoff :

En multipliant le volume d'eau employé à dissoudre un gramme d'un certain corps par la pression osmotique de la dissolution étendue et en divisant le produit obtenu par la température absolue, on obtient un nombre qui ne dépend

ni de la température, ni de la concentration de la dissolution, du moins tant que cette concentration reste très petite. La valeur de ce nombre caractérise le corps dissous.

Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac sont, pour les gaz parfaits, complétées par une troisième loi, la loi d'Avogadro et d'Ampère; en multipliant le volume qu'occupe un gramme d'un gaz par la pression que supporte ce gaz et en divisant le produit par la température absolue, on obtient un nombre qui garde, pour chaque gaz, une valeur invariable; mais cette valeur change d'un gaz à l'autre; elle est, pour chaque gaz, en raison inverse du poids moléculaire de ce gaz. C'est en cette proposition que consiste la loi d'Avogadro et d'Ampère. On connaît l'importance de cette loi en Chimie, et l'usage qui en est fait pour la fixation des poids moléculaires d'une foule de composés.

Or, cette loi d'Avogadro et d'Ampère, M. van 't Hoff l'a étendue, comme les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, aux dissolutions extrêmement diluées. Si l'on multiplie le volume dans lequel est répandu 1 gr. du corps dissous par la pression osmotique de la dissolution et si l'on divise le produit par la température absolue, on obtient un nombre qui ne dépend que de la nature du corps dissous. *Ce nombre est inversement proportionnel au poids moléculaire du corps dissous.*

Comme la loi d'Avogadro et d'Ampère, cette loi pourrait servir, en Chimie, à déterminer les poids moléculaires d'un grand nombre de composés, si la mesure de la pression osmotique d'une dissolution donnait prise à des méthodes expérimentales précises et aisées; en réalité, il n'en est pas ainsi, en sorte que la loi précédente, dont l'extrême intérêt, au point de vue théorique, est palpable, ne saurait être employée directement.

Mais, de cette loi, la thermodynamique déduit diverses conséquences qui se prêtent fort bien à la fixation des

poids moléculaires ; nous n'en citerons qu'une, la plus usitée.

Prenons un grand nombre de substances solubles dans l'eau. Avec chacune de ces substances, formons une solution aqueuse étendue. Supposons que toutes ces dissolutions renferment la même masse d'eau, un kilogramme par exemple, et la même masse de substance dissoute, un gramme par exemple. Tandis que 0° est le point de congélation de l'eau pure, aucune de ces dissolutions ne se congèlera à 0° ; pour chacune d'elles, le point de congélation se trouvera au-dessous de 0° .

Mais l'abaissement du point de congélation ne sera pas le même pour toutes nos dissolutions ; sa grandeur sera, pour chacune de ces dissolutions, en raison inverse du poids moléculaire du corps dissous.

Comme l'a montré M. J. H. van 't Hoff, cette proposition peut se déduire de la loi d'Avogadro et d'Ampère étendue aux solutions diluées ; mais, d'autre part, elle peut être établie par des déterminations expérimentales directes, et c'est de la sorte qu'elle avait été découverte par M. Raoult, Doyen de la Faculté des Sciences de Grenoble. L'étude expérimentale des points de congélation des solutions diluées fournit ainsi l'une des démonstrations les plus convaincantes des idées de M. J. H. van 't Hoff.

Mais il y a plus. La détermination du point de congélation d'une dissolution est devenue, grâce surtout aux ingénieux procédés imaginés par M. Raoult, une des opérations les plus aisées et les plus précises de la physique ; dès lors, la loi qui régit les abaissements des points de congélation des solutions diluées se transforme en une méthode propre à fixer les poids moléculaires d'une foule de composés chimiques, la *méthode cryoscopique*.

L'analogie entre les lois qui régissent les solutions infiniment diluées et les lois auxquelles sont soumis les gaz parfaits, conduit à une foule de conséquences ; elle donne lieu à d'intéressantes remarques et prête à de

nombreuses discussions ; de ces conséquences, de ces remarques, de ces discussions, il nous est impossible de parler ici ; il nous faut présenter, en cette sobre esquisse, l'idée de M. van 't Hoff toute nue et, pour ainsi dire, réduite à son squelette ; nous en avons agi de même à l'égard de la stéréochimie et du déplacement de l'équilibre par variation de la température. Toutefois, nous pensons en avoir dit assez pour que notre lecteur entrevoie quel profond et hardi penseur est M. van 't Hoff — et assez peu pour ne lui point déflorer ces *Leçons de Chimie-Physique* où les pensées fécondes, les aperçus originaux et ingénieux, se pressent en foule autour des idées maîtresses.

Imprimerie POLLEUNIS & CLUTERICK, 50, rue des Orphelins, Louvain.
Même maison à Bruxelles, 37, rue des Ursulines.



QD Duhem, Pierre Maurice Marie
453 L'oeuvre de J.H. van't Hoff
D649D8

P&A Sci.

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

